

## Tính chất quang của chấm lượng tử Graphene đồng pha tạp Lưu huỳnh và Nitơ chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân dưới sự hỗ trợ của lò vi sóng

Optical properties of Graphene quantum dots co-doped with Sulfur and Nitrogen fabricated by microwave-assisted pyrolysis

Trịnh Vũ Tuyết Nhung<sup>a</sup>, Nguyễn Minh Tâm<sup>b</sup>, Lê Xuân Hùng<sup>c,d,\*</sup>  
Trinh Vu Tuyet Nhung<sup>a</sup>, Nguyen Minh Tam<sup>b</sup>, Le Xuan Hung<sup>c,d,\*</sup>

<sup>a</sup>Khoa Y, Trường Y - Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

<sup>a</sup>Faculty of Medicine, College of Medicine and Pharmacy, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam

<sup>b</sup>Khoa Cơ bản, Trường Đại học Phan Thiết, Bình Thuận, Việt Nam

<sup>b</sup>Faculty of Basic Sciences, University of Phan Thiet, Binh Thuan, Vietnam

<sup>c</sup>Viện Nghiên cứu & Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam.

<sup>c</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, Danang, Viet Nam

<sup>d</sup>Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>d</sup>Faculty of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 23/3/2023, ngày phản biện xong: 03/4/2023, ngày chấp nhận đăng: 05/5/2023)

### Tóm tắt

Trong những năm gần đây, các chấm lượng tử Graphene (GQDs) phát triển mạnh như một vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng Y-Sinh. Bên cạnh đó, một phương pháp chế tạo thân thiện môi trường, chi phí thấp, an toàn và dễ thực hiện là một trong những yêu cầu cấp thiết nhằm triển khai ứng dụng cho vật liệu này. Trong báo cáo này, phương pháp nhiệt phân dưới sự hỗ trợ của lò vi sóng được sử dụng để tổng hợp vật liệu GQDs đồng pha tạp Lưu huỳnh và Ni tơ. Kết quả nghiên cứu mới của nghiên cứu này là đưa ra một phương pháp chế tạo đơn giản và dễ dàng phân tán trong nước. Các kết quả nghiên cứu chứng tỏ, đỉnh huỳnh quang tại 448nm đặc trưng cho cả hai chuyển dời  $S\pi^* \rightarrow C\pi$  và  $N\pi^* \rightarrow C\pi$ , và đỉnh huỳnh quang này thay đổi độ pH thay đổi. Hiệu suất lượng tử (QY) không những phụ thuộc vào công suất vi sóng mà còn phụ thuộc vào pH cũng được nghiên cứu trong công trình này.

Từ khóa: GQDs; S,N-GQDs; GQD pha tạp; Phổ hấp thụ; Phổ huỳnh quang.

### Abstract

In recent years, Graphene quantum dots (GQDs) have emerged as a potential material for biomedical applications. Besides, an environmentally friendly, low-cost, safe and easy-to-implement method is one of the requirements to deploy the application of this material. In this report, microwave-assisted pyrolysis is used to synthesize Sulfur (S) and Nitrogen (N) co-doped GQDs. The new result of this study is that S and N co-doped GQDs have been successfully prepared by a simple method and easily dispersed in water. The study showed that the photoluminescence peak at

\* Tác giả liên hệ: Lê Xuân Hùng; Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam; Viện Nghiên cứu & Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam.

Email: lexuanhung@duytan.edu.vn

448nm is characteristic of both the  $S\pi^* \rightarrow C\pi$  and  $N\pi^* \rightarrow C\pi$  transition and this peak changes with increasing pH. The high quantum efficiency (QY) which depends not only on microwave power but also on pH will be studied in this work.

**Keywords:** GQDs; S,N-GQDs; Doped-GQDs; Absorption; PL Spectra.

## 1. Mở đầu

Các chấm lượng tử Graphene (GQDs), có cấu trúc nano, đã được quan tâm nghiên cứu với số lượng công bố rất lớn trong những năm gần đây. Các tính chất phát quang của GQDs phụ thuộc rất lớn vào hiệu ứng giam giữ lượng tử và kích thước của nó. Khi GQDs ở dạng Graphite không chiều, với đường kính nhỏ hơn 10nm sẽ làm xuất hiện nhiều tính chất rất đặc biệt. Ở kích thước nano này, khi chiều không gian thỏa mãn bước sóng Broglie của các hạt tải điện, hiệu ứng giam giữ lượng tử xảy ra, dẫn đến sự hạn chế chuyển động của các hạt tải điện và sự thay đổi phổ năng lượng từ liên tục sang gián đoạn. Bên cạnh đó, các trạng thái bề mặt trở nên linh động hơn, làm cho khe vùng được mở rộng. Hơn thế nữa, việc pha tạp các nguyên tử dị nguyên cũng như chức năng hóa bề mặt mang lại nhiều cơ hội cho việc ứng dụng các vật liệu này. Hiện nay, lĩnh vực có nhiều ứng dụng của vật liệu GQDs là các ứng dụng y sinh như dùng làm chất kháng khuẩn [1-4], dán nhãn y sinh [5, 6],... ngoài ra còn có các ứng dụng khác như đèn huỳnh quang [5, 7, 8], thiết bị quang điện [9, 10]. Trong các chất thường được sử dụng để pha tạp vào GQDs như N, S, B, Cl, F,... thì N và S là hai chất được sử dụng nhiều nhất. Trong các vật liệu GQDs pha tạp thì việc pha tạp S gặp nhiều thách thức do kích thước của nguyên tử S lớn hơn nhiều so với nguyên tử C [11]. Các GQDs pha tạp này chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân [12, 13] hoặc thủy nhiệt [14, 15], từ chất ban đầu là citric acid (CA) cùng với các tiền chất của nguyên tố pha tạp. Nhóm tác giả Zheng Binjie và cộng sự đã sử dụng phương pháp nhiệt phân dưới sự hỗ trợ của lò vi sóng sử dụng Glucose như là nguồn Cacbon và Anoni như là nguồn Ni tơ để chế tạo

N-GQD[16]. Việc chế tạo GQDs đồng pha tạp N, S bằng phương pháp nhiệt phân được hỗ trợ bởi lò vi sóng từ CA, 3-mercaptopuccinic acid (MSA) cùng với Amoni để tạo ra S,N-GQDs chưa có bất kỳ công bố nào trước đây.

Trong nghiên cứu này, phương pháp nhiệt phân có sự hỗ trợ của lò vi sóng từ các tiền chất là CA, MSA và Amonia được sử dụng để chế tạo GQDs và S,N-GQDs. Mục đích của công trình này là đưa ra phương pháp chế tạo S,N-GQDs từ CA, MSA và Amonia, nghiên cứu các điều kiện chế tạo cũng như các loại tạp khác nhau. Tính chất quang của S,N-GQDs được khảo sát thông qua phổ huỳnh quang (PL), hấp thụ (Abs). Cơ chế huỳnh quang của các S,N-GQDs cũng được đưa ra một cách chi tiết.

## 2. Thục nghiệm

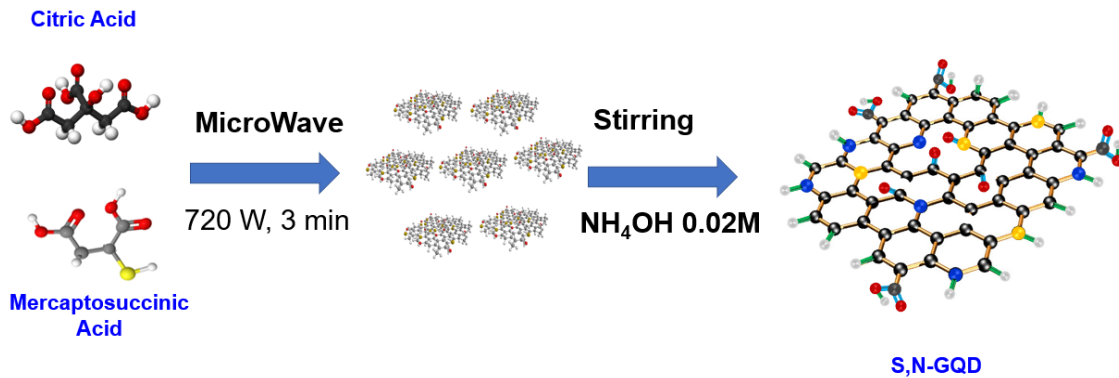
### 2.1. Tổng hợp S,N-GQDs

S,N-GQDs được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân sử dụng lò vi sóng từ citric acid (CA) Amonia và 3-mercaptopuccinic acid (MSA) như là các tiền chất của Carbon (C), Ni tơ (N) và Sulfur (S). Phương pháp chế tạo này là nhanh, thân thiện với môi trường và ít tổn năng lượng. Bên cạnh đó, các tiền chất ban đầu là các hóa chất có giá thành rẻ, không độc hại, dễ tìm kiếm. Quá trình nhiệt phân được thực hiện với công suất là 720W trong 3 phút bằng lò vi sóng. Quy trình chế tạo S,N-GQDs được đưa ra trong Hình 2.1. Cụ thể, các tiền chất CA và MSA được tính toán và cân theo tỷ lệ rồi cho vào cốc chịu nhiệt sau đó sử dụng lò vi sóng để nhiệt phân với công suất 720W trong 3 phút. Dung dịch sau khi chuyển sang màu cánh gián thì nhỏ nhanh vào 50ml dung dịch chứa Amoni hydroxide 0,02M đã được chuẩn bị trước đó.

## 2.2. Các phương pháp nghiên cứu S,N-GQDs

Pha tinh thể của các chấm lượng tử chế tạo được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) thông qua hệ đo Siemens D5005. Hệ đo Fluorolog-322 (Horiba Jobin-Yvon) sử dụng đèn Xenon 450W với bước sóng kích thích được chọn ở 360nm được sử dụng để khảo sát

phổ phát quang (PL). Các mẫu đã phân tán trong nước được đo phổ hấp UV-Vis trong dải bước sóng 200–1100nm bằng máy quang phổ Cary 60 UV – Vis (Agilent). Hiệu suất lượng tử của S,N-GQDs trong nước được ước tính bằng cách sử dụng quinin sulfat trong 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với QY = 0,54 làm vật liệu tham chiếu [17, 18].



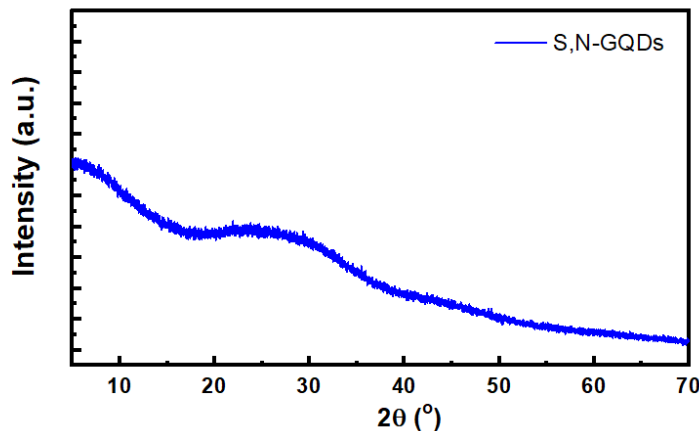
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo S,N-GQDs

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Pha tinh thể của S,N-GQDs.

Pha tinh thể của mẫu S,N-GQDs được quan sát bằng phương pháp XRD, kết quả được đưa ra trong Hình 3.1 cho thấy trên giản đồ nhiễu xạ xuất hiện một dải rộng có cực đại với góc  $2\theta$  ở  $23.4^\circ$  tương ứng với mặt phẳng mạng (002). Sự

xuất hiện dải nhiễu xạ rộng cho thấy kích thước thu được của các vật liệu này đều ở dạng nano. Bên cạnh đó, sự mở rộng của dải về góc  $2\theta$  lớn hơn có thể được quy cho sự hiện diện của các nhóm chức năng và các nguyên tử pha tạp tương tự như các GQDs pha tạp được chế tạo bằng các phương pháp khác[16].



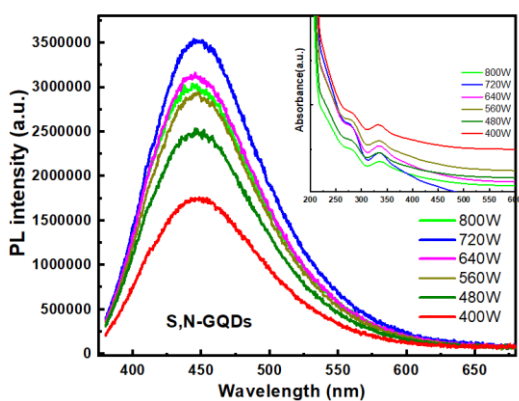
Hình 3.1. Giản đồ XRD của S,N-GQDs chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân bởi vi sóng)

### 3.2. Tính chất quang của GQDs and S,N-GQDs.

Nhằm tìm được điều kiện tối ưu trong quá trình chế tạo S-GQDs, các mẫu S,N-GQDs

được chế tạo với công suất vi sóng khác nhau và với pH khác nhau. Phổ huỳnh quang của các mẫu S,N-GQDs với công suất bức xạ vi sóng khác

nhau đưa ra trong Hình 3.2. Hình 3.2 cho thấy, phổ huỳnh quang của các mẫu chế tạo ứng với công suất vi sóng khác nhau đều có dạng phổ rộng có cực đại tại 448nm đặc trưng cho các chuyển dời giữa các mức năng lượng của các ion tạp đưa vào. Sự thay đổi cường độ huỳnh quang của các mẫu được khảo sát thông qua hiệu suất huỳnh quang (QY), kết quả được thể hiện trong Bảng 3.1. S,N-GQDs với công suất vi sóng tăng từ 400W lên 720W thì hiệu suất



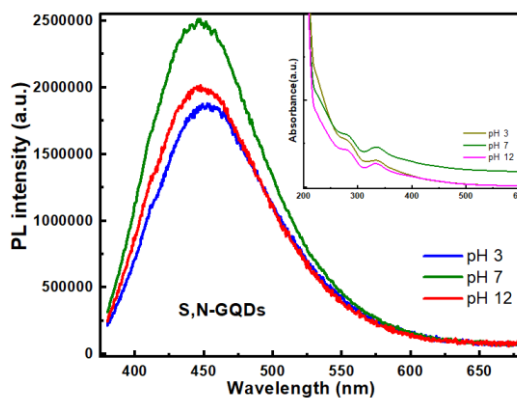
**Hình 3.2.** Phổ PL của các mẫu S,N-GQDs nhiệt phân bằng lò vi sóng với công suất khác nhau

**Bảng 3.1:** Hiệu suất phát quang của các mẫu S,N-GQDs chế tạo với công suất khác nhau

Power (W)	QY (%)
400	27.5
480	38.6
560	44.2
640	48.0
720	48.8
800	46.8

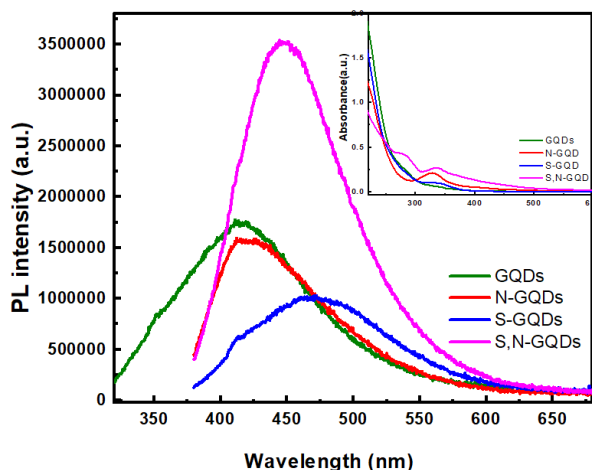
Phổ huỳnh quang của S,N-GQDs với pH thay đổi từ 3; 7; 12 được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân sử dụng lò vi sóng được đưa ra trong Hình 3.3. Hình 3.3 cho thấy, cực đại phát xạ của các mẫu thay đổi từ 452nm xuống 446nm khi pH tăng lên. Đồng thời cường độ phát quang của các mẫu cũng thay đổi khi pH

phát quang tăng đáng kể, nhưng khi lên 800W thì hiệu suất phát quang lại giảm xuống. Phổ hấp thụ của các mẫu S,N-GQDs với công suất vi sóng khác nhau cũng được đưa ra trong hình cải nhỏ ở Hình 3.2. Phổ hấp thụ gồm 1 đỉnh nằm ở khoảng 282nm đặc trưng cho chuyển dời  $C\pi \rightarrow C\pi^*$  và một đỉnh ở 336nm đặc trưng cho chuyển dời  $C\pi \rightarrow S\pi^*$ [17, 19, 20]. Các kết quả này phù hợp với các công bố đã được xuất bản [12, 13, 21, 22].



**Hình 3.3.** Phổ PL của các mẫu S,N-GQDs nhiệt phân bằng lò vi sóng với pH thay đổi

thay đổi. Hiệu suất huỳnh quang của các mẫu S,N-GQDs cũng được tính và kết quả là với pH bằng 3, 7, 12 thì QY của chúng là 28.5%, 40.6%, 31.2%. Kết quả cho thấy các mẫu chế tạo với pH 7 thì hiệu suất lượng tử của các mẫu cao nhất, điều này có thể giải thích là tại pH 7, các tiền chất là phản ứng hết với nhau và tạo thành các nhóm chức của S và N, nhờ đó làm giảm các trạng thái bề mặt nên hiệu suất lượng tử tăng lên. Sự dịch phổ về phía bước sóng ngắn có thể là do trong quá trình tăng pH thì đồng thời nồng độ tạp N cũng tăng lên, bên cạnh đó các trạng thái bề mặt cũng giảm, chính vì điều này làm cho đỉnh phổ dịch về phía bước sóng ngắn.



**Hình 3.4.** Phổ PL của các mẫu GQDs chế tạo với các tạp khác nhau

Để hiểu ảnh hưởng của các tạp khác nhau, chúng tôi đã tiến hành chế tạo GQDs với các tạp N, S và đồng pha tạp N,S. Hình 3.4 đưa ra phổ PL của các mẫu GQDs chế tạo với các tạp khác nhau. Cực đại phát xạ đạt được tại 414nm của mẫu GQDs không pha tạp ứng với bước sóng kích thích ở 360nm. Còn đối với mẫu S-GQDs, vị trí cực đại ở 470nm. Với các mẫu N-GQDs, vị trí cực đại nằm ở 420nm. Khi đồng pha tạp S, N đỉnh phổ phát quang nằm ở 448 nm. Phổ hấp thụ của các mẫu có tạp khác nhau cũng được đưa ra trong hình cài ở góc trên bên phải của Hình 3.4. Mẫu GQDs chỉ có một bờ hấp thụ tại 278nm, khi pha tạp N thì xuất hiện một đỉnh hấp thụ ở 328nm, còn khi pha tạp S thì xuất hiện đỉnh hấp thụ ở 338nm. Bằng việc đồng pha tạp S và N thì phổ hấp thụ xuất hiện hai đỉnh ở 285 và 335nm. Như vậy, khi pha các tạp N hoặc S thì bên cạnh chuyển dời hấp thụ phát xạ  $C\pi^* \rightarrow C\pi$  thì còn có chuyển dời  $N\pi^* \rightarrow C\pi$  hoặc  $S\pi^* \rightarrow C\pi$  dẫn đến đỉnh phát xạ dịch về bước sóng dài. Bên cạnh đó, như có thể thấy trong phổ PL Hình 3.4, đỉnh phát xạ của mẫu S-GQDs dịch về phía bước sóng dài hơn so với mẫu N-GQDs, chứng tỏ việc pha tạp S hình thành các mức năng lượng thấp hơn so với việc pha tạp N. Việc đồng pha tạp S,N cho đỉnh PL nằm ở 448nm cho thấy khi có đồng thời pha 2 tạp N và S thì có thể hình thành đồng thời hai

mức năng lượng dẫn đến đỉnh PL nằm giữa hai đỉnh của S-GQDs và N-GQDs.

#### 4. Kết luận

Các chấm lượng tử S,N-GQDs đã được tổng hợp thành công bằng công cụ hỗ trợ là lò vi sóng và sử dụng CA, Amoni và MSA như là các tiền chất cho các nguyên tố C, N và S. Đỉnh hấp thụ và phát quang của các GQDs tại 278nm và 414nm liên quan đến các chuyển dời  $C\pi \rightarrow C\pi^*$ . Các mẫu S,N-GQDs, bên cạnh chuyển dời  $C\pi \rightarrow C\pi^*$  thì còn xuất hiện chuyển dời  $C\pi \rightarrow S\pi^*$  và  $C\pi \rightarrow N\pi^*$  và các chuyển dời liên quan đến các trạng thái bề mặt dẫn đến đỉnh phổ huỳnh quang dịch về phía bước sóng dài ở khoảng 448nm.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) với mã số **103.03-2020.22**.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] B.-C. Lee, J.Y. Lee, J. Kim, J.M. Yoo, I. Kang, J.-J. Kim, N. Shin, D.J. Kim, S.W. Choi, D. Kim, B.H. Hong, K.-S. Kang. (2020). Graphene quantum dots as anti-inflammatory therapy for colitis. *Sci. Adv.*, 6, 2630.
- [2] S. Chen, Y. Quan, Y.-L. Yu, J.-H. Wang. (2017). Graphene Quantum Dot/Silver Nanoparticle Hybrids with Oxidase Activities for Antibacterial Application. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 3 (3), 313-321.

- [3] W. Wu, Y. Qin, Y. Fang, Y. Zhang, S. Shao, F. Meng, M. Zhang. (2023). Based on multi-omics technology study the antibacterial mechanisms of pH-dependent N-GQDs beyond ROS. *J Hazard Mater*, 441, 129954.
- [4] S.S. Dwitya, Y.-H. Hsueh, S.S.S. Wang, K.-S. Lin. (2023). Ultrafine nitrogen-doped graphene quantum dot structure and antibacterial activities against *Bacillus subtilis* 3610. *Materials Chemistry and Physics*, 295.
- [5] Y. Yan, J. Gong, J. Chen, Z. Zeng, W. Huang, K. Pu, J. Liu, P. Chen. (2019). Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications. *Adv Mater*, 31 (21), e1808283.
- [6] G. Perini, V. Palmieri, G. Ciasca, M. De Spirito, M. Papi. (2020). Unravelling the Potential of Graphene Quantum Dots in Biomedicine and Neuroscience. *Int J Mol Sci*, 21 (10), 3712-3736.
- [7] Q. Xin, H. Shah, W. Xie, Y. Wang, X. Jia, A. Nawaz, M. Song, J.R. Gong. (2021). Preparation of blue- and green-emissive nitrogen-doped graphene quantum dots from graphite and their application in bioimaging. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 119, 111642.
- [8] P. Tian, L. Tang, K.S. Teng, S.P. Lau. (2018). Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Materials Today Chemistry*, 10, 221-258.
- [9] D.I. Son, B.W. Kwon, D.H. Park, W.S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C.L. Lee, W.K. Choi. (2012). Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes. *Nat Nanotechnol*, 7 (7), 465-471.
- [10] F. Khan, J.H. Kim. (2019). Emission-wavelength-dependent photoluminescence decay lifetime of N-functionalized graphene quantum dot downconverters: Impact on conversion efficiency of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Sci Rep*, 9 (1), 10803.
- [11] S. Kang, Y.K. Jeong, K.H. Jung, Y. Son, W.R. Kim, J.H. Ryu, K.M. Kim. (2020). One-step synthesis of sulfur-incorporated graphene quantum dots using pulsed laser ablation for enhancing optical properties. *Opt Express*, 28 (15), 21659-21667.
- [12] S. Kadian, G. Manik, K. Ashish, M. Singh, R.P. Chauhan. (2019). Effect of sulfur doping on fluorescence and quantum yield of graphene quantum dots: an experimental and theoretical investigation. *Nanotechnology*, 30 (43), 435704.
- [13] S. Kadian, G. Manik. (2020). A highly sensitive and selective detection of picric acid using fluorescent sulfur-doped graphene quantum dots. *Luminescence*, 35 (5), 763-772.
- [14] A. Ramadan, M. Anas, S. Ebrahim, M. Soliman, A. Abou-Aly. (2020). Effect of Co-doped graphene quantum dots to polyaniline ratio on performance of supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (9), 7247-7259.
- [15] G. Wang, Q. Guo, D. Chen, Z. Liu, X. Zheng, A. Xu, S. Yang, G. Ding. (2018). Facile and Highly Effective Synthesis of Controllable Lattice Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots via Hydrothermal Treatment of Durian. *ACS Appl Mater Interfaces*, 10 (6), 5750-5759.
- [16] B. Zheng, Y. Chen, P. Li, Z. Wang, B. Cao, F. Qi, J. Liu, Z. Qiu, W. Zhang. (2017). Ultrafast ammonia-driven, microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots and their optical properties. *Nanophotonics*, 6 (1), 259-267.
- [17] P.R. Kharangarh, S. Umapathy, G. Singh. (2018). Thermal Effect of Sulfur Doping for Luminescent Graphene Quantum Dots. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7 (3), M29-M34.
- [18] J. Laverdant, W.D. Marcillac, C. Barthou, V.D. Chinh, C. Schwob, L. Coolen, P. Benalloul, P.T. Nga, A. Maitre. (2011). Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals. *Materials (Basel)*, 4 (7), 1182-1193.
- [19] P.R. Kharangarh, S. Umapathy, G. Singh. (2018). Investigation of sulfur related defects in graphene quantum dots for tuning photoluminescence and high quantum yield. *Applied Surface Science*, 449, 363-370.
- [20] R. Das, S. Parveen, A. Bora, P.K. Giri. (2020). Origin of high photoluminescence yield and high SERS sensitivity of nitrogen-doped graphene quantum dots. *Carbon*, 160, 273-286.
- [21] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen. (2012). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, 50 (12), 4738-4743.
- [22] X. Li, S.P. Lau, L. Tang, R. Ji, P. Yang. (2014). Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots. *Nanoscale*, 6 (10), 5323-5328.